

University of Groningen

## **Funktionelle hochverzweigte Polyester mit Anwendungen in Blends, Beschichtungen und in dünnen Filmen**

Voit, Brigitte; Beyerlein, Detlev; Eichhorn, Klaus-Jochen; Grundke, Karina; Schmaljohann, Dirk; Loontjens, Ton

*Published in:*  
Chemie Ingenieur Technik

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*  
2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Voit, B., Beyerlein, D., Eichhorn, K.-J., Grundke, K., Schmaljohann, D., & Loontjens, T. (2001). Funktionelle hochverzweigte Polyester mit Anwendungen in Blends, Beschichtungen und in dünnen Filmen. *Chemie Ingenieur Technik*, 73(12), 1592-1596.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

tenkolleg „Moderne Methoden der magnetischen Resonanz in der Materialforschung“ für die finanzielle Unterstützung sowie Frau SIGLINDE MIERKE für die Durchführung der nass-chemischen Analysen.

Eingegangen am 29. Juli 2001 [K 2898]

### Formelzeichen

|                      |       |   |
|----------------------|-------|---|
| $n_x$                | [mol] | Stoffmenge des Elements X   |
| $n$                  | [–]   | Anzahl der an einem Siliciumatom über Sauerstoffbrücken koordinierten Galliumatome im Zeolithgerüst |
| $I_{\text{Si(nGa)}}$ | [–]   | relative Intensität der $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Signale   |
| $\delta$             | [ppm] | chemische Verschiebung  |

### Literatur

- [1] XU, W.; DONG, J.; LI, J.; LI, J.; WU, F. J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1990) S. 755/756.
- [2] MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R. H. P.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E. Top. Catal. 9 (1999) S.77/92.
- [3] FRICKE, R.; KOSSICK, H.; LISCHKE, G.; RICHTER, M. Chem. Rev. 100 (2000) S.2303/2405.
- [4] OCCELLI, M. L.; ECKERT, H.; WÖLKER, A.; AUROUX, A. Microporous Mesoporous Mater. 30 (1999) S. 219/232.
- [5] HAZM, J. E.; CAULLET, P.; PAILLAUD, J. L.; SOULARD, M.; DELMOTTE, L. Microporous Mesoporous Mater. 43 (2001) S. 11/25.
- [6] CAMBLOR, M. A.; PÉREZ-PARIENTE, J.; FORNÉS, V. Zeolites 12 (1992) S. 280/286.
- [7] CHAO, K. J.; SHEU, S. P.; LIN, L.-H.; GENET, M. J.; FENG, M. H. Zeolites 18 (1997) S. 18/24.
- [8] BAYENSE, C. R.; KENTGENS, A. P. M.; DE HAAN, J. W.; VAN DE VEN, L. J. M.; VAN HOOFF, J. H. C. J. Phys. Chem. 96 (1992) S. 775/782.
- [9] FYFE, C. A.; STROBL, H.; KOKOTAILO, G. T.; PASZTOR, C. T.; BARLOW, G. E.; BRADLEY, S. Zeolites 8 (1988) S. 132/136.
- [10] HIGGINS, J. B.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, A. C.; WOOD, J. D.; KERR, G. T.; ROHRBAUGH, W. J. Zeolites 8 (1988) S. 446/452.
- [11] ENGELHARDT, G.; MICHEL, D. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, S. 145/157, Wiley, Chichester, UK, 1987.

## Funktionelle hochverzweigte Polyester mit Anwendungen in Blends, Beschichtungen und in dünnen Filmen\*

BRIGITTE VOIT \*\*, DETLEV BEYERLEIN,  
KLAUS-JOCHEN EICHHORN, KARINA GRUNDKE,  
DIRK SCHMALJOHANN UND TON LOONTJENS

### 1 Problemstellung

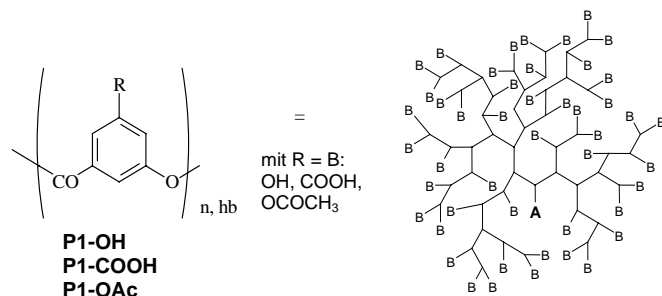
Hochverzweigte (hyperbranched, hyperverzweigte) Polymere (hvz-P) können über eine Eintopf-Polyreaktion aus  $\text{AB}_x$ -Monomeren erhalten werden. Häufig wird die klassische Polykondensation, z. B. in der Schmelze, von  $\text{AB}_2$ -Monomere eingesetzt, d. h. von Monomeren, die eine Funktionalität A sowie zwei Funktionalitäten B enthalten, wobei A mit B aber nicht die Funktionalitäten untereinander reagieren können. Die resultierenden, stark verzweigten, aber löslichen Polymere tragen zahlreiche unreaktierte Funktionalitäten B und haben aufgrund ihrer globularen Struktur und der damit verbundenen spezifischen Eigenschaften in den vergangenen Jahren starkes Interesse auf sich gezogen. Anwendungen für solche Polymere werden im Bereich von Beschichtungen, in Blends und in Form von Additiven gesehen [1]. Hochverzweigte Polymere sind aber auch, genauso wie die erheblich aufwendigeren Dendrimere, gut geeignet für spezifische Anwendungen in dünnen Filmen, in denen ganz allgemein Funktionspolymere benötigt werden, z. B. in der Sensorik, der Mikroelektronik, oder auch in medizinischen Anwendungen sowie der Diagnostik.

Polyester gehören zu einer der ersten Polymerklassen, die im Bereich der hochverzweigten Polymere untersucht wurden, da geeignete  $\text{AB}_x$ -Monomere relativ leicht zugänglich sind [2]. Hochverzweigte aliphatische Polyester sind z. B. unter dem Namen „Boltron“ von der Firma PERSTOP kommerziell erhältlich. Wir haben eine Reihe von aromatischen, aromatisch-aliphatischen und rein aliphatischen Polyestern mit verschiedenen Funktionalitäten synthetisiert [3, 4]. In Abb. 1 wird die mittlere, lineare Wiederholeinheit in aromatische, hochverzweigten Polyestern gezeigt und die resultierende verzweigte Molekülstruktur schematisch dargestellt. Reagiert nur eine Funktionalität B (z. B. Säure oder OH) des  $\text{AB}_2$ -Monomeren, entsteht die gezeigte lineare Wiederholeinheit, Reaktion beider B-Funktionen resultiert in verzweigten (= dendritische) Einheiten und, falls keine B-Funktionalität reagiert, führt dies zu terminalen Struktureinheiten.

\* Vortrag anlässlich der ECCE 2001, 26./28. Juni 2001 in Nürnberg.

\*\* Prof. Dr. B. VOIT, Dipl. Chem. D. BEYERLEIN, Dr. K.-J. EICHHORN, Dr. K. GRUNDKE, Dr. D. SCHMALJOHANN, Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Hohe Strasse 6, D-01069 Dresden; Dr. J. A. LOONTJENS, DSM Research, 6160 MD Geleen, Niederlande.

Abbildung 1.  
Schematische Darstellung eines hochverzweigten Polymeren und die vereinfachte Schreibweise für P1, dargestellt als lineare Wiederholeinheit.

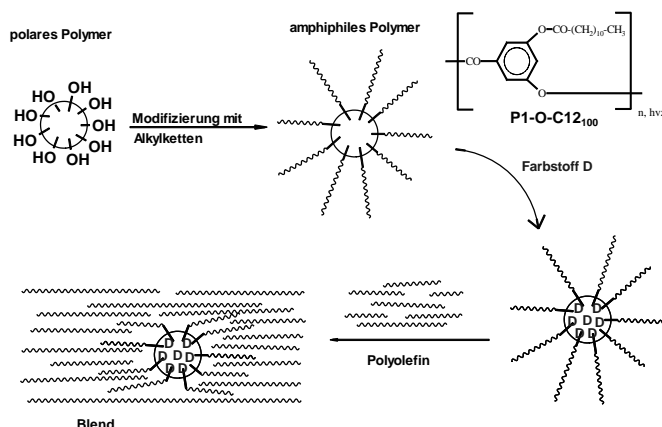


## 2 Hochverzweigte Polyester in Blends und als Additive

Hochverzweigte Polymere wurden schon Anfang der 90iger Jahre zu linearen konventionellen Polymeren zugemischt [5]. Man verspricht sich von den hvz-Produkten einerseits eine erhöhte Mischbarkeit mit linearen Polymeren, andererseits einen positiven Einfluss auf die mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften der Mischung. Hvz-Polyester sind mit verschiedenen linearen Polyestern und Polyamiden molekular mischbar [6]. Allerdings sind die hochverzweigten Produkte selbst deutlich spröder als lineare Polymere und führen auch als Blendkomponente, z. B. mit linearem Polycarbonat, zu einer deutlichen Verringerung der Zähigkeit.

Vielversprechend ist jedoch die Verwendung von hochverzweigten Polymeren als Additive, z. B. zur Optimierung der Schmelzerheologie bei linearen Polymeren oder zur Kompatibilisierung von polaren Zusatzstoffen. Für den Einsatz in Polyolefinen ist es vorteilhaft, die polaren Endgruppen der hochverzweigten Polyester mit unpolaren Einheiten zu modifizieren. Setzt man den aromatischen Polyester **P1** (s. Abb. 1 und 2) mit langkettigen Fettsäuren um, so entstehen amphiphilen Produkte (**P1-O-C12<sub>100</sub>**), die sich sowohl in ihren thermischen als auch mechanischen Eigen-

Abbildung 2.  
Schematische Darstellung der Einlagerung von Farbstoffmolekülen in ein amphiphiles hochverzweigtes Polymer und anschließende Einarbeitung in ein unpolares Matrixpolymer, z. B. Polyolefin.



schaften deutlich von den Ausgangsmaterialien unterscheiden [7].

Mit Hilfe solcher amphiphilen Produkte, die mit unimolekularen Mizellen verglichen wurden (polares Innere, unpolare „Hülle“), können polare Additive wie z. B. Farbstoffe oder auch Stabilisatoren und Hilfsstoffe in eine unpolare Polymermatrix transportiert und dort stabilisiert werden. Für die sehr unpolaren Polypropylenfasern ist es heute z. B. immer noch schwierig, organische Farbstoffe zum Anfärben zu verwenden. Die Farbstoffe kristallisieren im Polyolefin aus oder diffundieren an die Oberfläche. Abb. 2 zeigt, wie die amphiphilen, hochverzweigten Polymere hier als „Carrier“-Moleküle eingesetzt werden können. Das Polymer wird zusammen mit dem Farbstoffe gelöst, der Farbstoff diffundiert in das polare Innere bzw. adsorbiert an den polaren Esterfunktionen des modifizierten hvz-Polyesters. Beim gemeinsamen Fällen und anschließendem Waschen verbleibt der Farbstoff physikalisch gebunden im hochverzweigten Molekül und kann im Anschluss beim Compoundieren zusammen mit dem hvz-Trägermolekül in das Polyolefin eingearbeitet werden [8, 9].

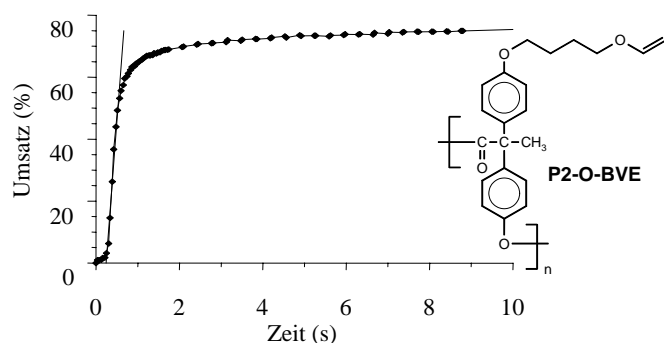
Wir konnten zeigen, dass auf diese Weise ein blauer organischer Farbstoff gleichmäßig in der Polyolefinmatrix verteilt werden kann. Insgesamt wurden dabei ca. 5 Ma.-% der hvz-P/Farbstoffmischung eingearbeitet. Der Farbstoff kann auch nach der Einarbeitung nicht mittels Heißwasser- oder Seifenwasserextraktion aus dem Polyolefin entfernt werden. Das Kristallisationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften des Polyolefins bleiben nahezu erhalten, und die Verarbeitung wird zudem erleichtert, da das alkylmodifizierte hvz-Polymer eine Art „Schmierstoff“-Effekt zeigt [8, 10].

Hier ist anzumerken, dass bei der Einmischung der hvz-Komponente in Polyolefine zwar keine molekular homogene Polymermischung entsteht, jedoch durch die Alkylketten eine gute Kompatibilisierungswirkung erreicht wird, so dass die Domänen aus hvz-P in der Matrix auch bei 10 – 20 Ma.-%-Anteil im Größenbereich von nur 0,15 – 0,5 µm liegen. Prinzipiell ist dabei die Kompatibilisierungswirkung in Polyethylen etwas besser als in Polypropylen. In beiden Matrixpolymeren ergibt sich jedoch eine für das Auge vollständig homogenen Anfärbung.

## 3 Hochverzweigte Polyester in Beschichtungen

Die hohe Funktionalität in Verbindung mit niedriger Lösungsviskosität und sehr guter Löslichkeit der hvz-Polymere hat frühzeitig das Interesse an diesen Materialien für Anwendungen in Beschichtungen als polymere, multifunktionelle Vernetzermoleküle auf sich gezogen [11]. Gefragt sind insbesondere High-Solid-Formulierungen, die ohne oder mit nur sehr wenig organischem Lösungsmittel eingesetzt werden, sowie Alternativen für Acrylsysteme in UV-härtbaren Lacken. Wir modifizierten einen aliphatisch-aromatischen hvz-Polyester basierend auf 4,4-Bis(4'-hydroxyphenyl)pentansäure mit Vinylether und Oxetangruppen (**P2-O-BVE**, s. Abb. 3, **P2-Ox**) [12]. Diese Funktionalitäten

Abbildung 3.  
Umsatz der Vinylether-Gruppen in der Beschichtung während der UV-Belichtung; Umsatzbestimmung durch Rapid Scan In-line-FT-IR-Spektroskopie (P2-O-BVE/Triethylenglycol Divinylether 1:1, 2 % UV Initiator).



können kationisch z. B. mit Hilfe einer Photosäure, die unter UV-Belichtungen Protonen freisetzt, polymerisiert werden.

Die aromatisch-aliphatische Monomerstruktur wurde aufgrund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit sowie der relativ guten Säure- und Basenstabilität der resultierenden Polyester für die Beschichtungsanwendungen ausgewählt. Der Modifizierungsgrad mit vernetzbaren Gruppen in den hvz-Produkten wurde zwischen 30 und 80 % für eine Optimierung der Beschichtung variiert.

Der modifizierte hvz-Polyester wurde mit einem difunktionellen Reaktivverdünner – einem hochsiedenden Divinylether (Triethylenglycoldivinylether) – und einem UV-Initiator (Photosäure auf Basis von Sulfoniumsalzen) abgemischt und auf Aluminiumsubstrate aufgebracht. Unter UV-Belichtung wurde ein sehr schneller und nahezu kompletter Umsatz der Vinylethergruppen mittels In-situ Rapid Scan FT-IR-Spektroskopie beobachtet (s. Abb. 3).

Die resultierenden Lackschichten zeigten bei Verwendung eines hochmodifizierten hvz-Polyesters in ca. 50/50-Abmischungen mit dem Reaktivverdünner ausreichende Vernetzungsgüte und mechanische Stabilität in konventionellen Lacktests. Ohne einen Reaktivverdünner konnte nur maximal ein Umsatz der Vinylethergruppen von ca. 30 % erreicht werden. Durch die schnelle Reaktion wurden die hvz-Moleküle zu rasch untereinander vernetzt und in der Mobilität eingeschränkt. In Abwesenheit von niedermolekularen Verbindungen können dann die Funktionalitäten an den hvz-Polymeren nicht mehr abreagieren. Die nichtmodifizierten Phenolendgruppen der Vinylether modifizierten hvz-Polyester störten die Polymerisation und Vernetzung der Schichten nicht. Die Oxetan-modifizierten Produkte reagierten hingegen nur sehr langsam.

#### 4 Oberflächeneigenschaften und Quellvermögen von hvz-Polyestern

Kürzlich wurden verzweigte Polymere basierend auf Acrylsäure und Acrylamid auf Oberflächen gepfropft und als aktive Sensorschicht getestet [13]. Die verzweigte Struktur im Zusammenhang mit einer hohen Anzahl von funktionellen Gruppen in einer eingeschränkten Geometrie scheint sich vorteilhaft auf die selektive Adsorption von VOC (vola-

tile organic compounds) auszuwirken. Im Gegensatz zu diesen verzweigten Pfropfprodukten untersucht wird hvz-Polyester, die auf die Substrate durch einfaches Spincoating aufgebracht wurden [14].

Aus den aromatischen hvz-Polyestern **P1** mit Hydroxyl- (Phenol), Carboxyl- und Acetat-Endgruppen wurden dünne Schichten von 80 – 90 nm über Spincoaten auf Siliconwafer oder Glassubstrate aufgebracht (s. Tab. 1). Ausreichend haftende, isotrope Filme mit einer glatten Oberfläche konnten so erhalten werden. Die Filme wurden intensiv mittels AFM, ATR-FT-IR, elektrokinetischen und Benetzungsmessungen sowie spektroskopischer Ellipsometrie untersucht [14].

Tabelle 1.  
Eigenschaften der aromatischen hvz-Polyester (P1).

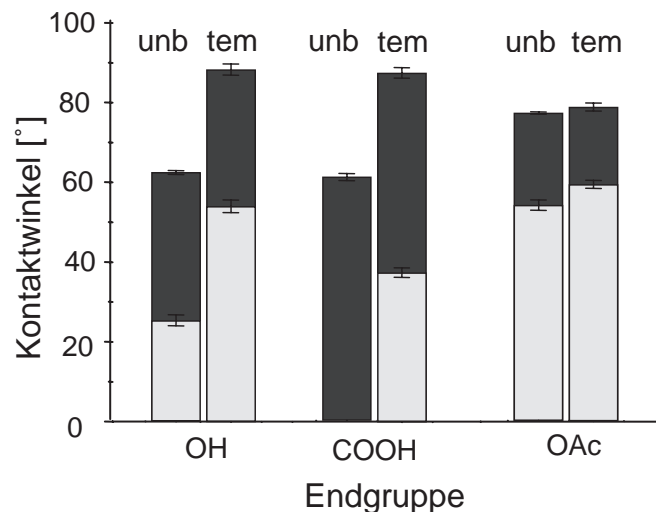
| Endgruppe R         | Probe          | $M_w$<br>[g/mol] | $T_g$<br>[°C] | Verzweigungs-<br>grad DB <sup>1</sup> | Wasser-<br>gehalt [%] |
|---------------------|----------------|------------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------|
| -OH                 | <b>P1-OH</b>   | 16 000           | 220           | 0,60                                  | 1,9                   |
| -COOH               | <b>P1-COOH</b> | 15 500           | 235           | 0,50                                  | 2,1                   |
| -OCOCH <sub>3</sub> | <b>P1-OAc</b>  | 13 500           | 155           | 0,50                                  | 0,3                   |

<sup>1</sup> DB = D+T/L+D+T

(L,D,T = verschiedene Struktureinheiten: linear, dendritisch, terminal)

Das Zeta-Potential sowie die ermittelten Kontaktwinkel zeigten die Anwesenheit von hydrophilen, sauren Gruppen an der Oberfläche der Filme aus **P1-COOH** und **P1-OH**. Werden diese Filme oberhalb der Erweichungstemperatur für einige Zeit getempert, verringert sich die freie Oberflächenenergie für diese beiden Polymere deutlich aufgrund der Umlagerung der polaren Gruppen in das Innere des Films. Dies kann sowohl aus dem Ansteigen des Kontaktwinkels als auch aus der Verschiebung des isoelektrischen Punktes geschlossen werden (s. Abb. 4). Die Oberfläche des Filmes aus **P1-OAc** ist weniger hydrophil und ändert ihre Eigenschaften beim Tempern kaum.

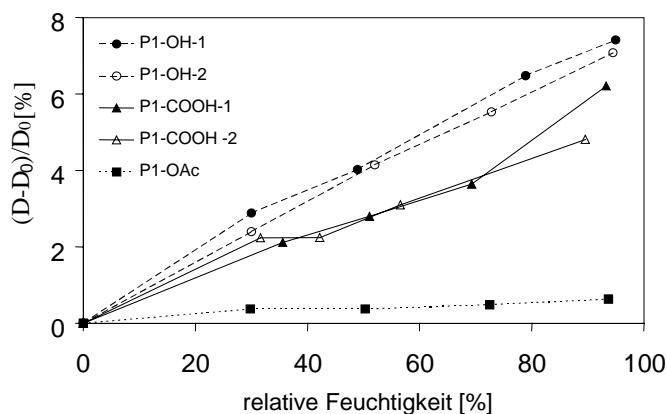
Abbildung 4.  
Kontaktwinkelmessungen an P1-OH, P1-COOH und P1-OAc, jeweils am unbehandelten Film (unb) und nach Temperung (tem) oberhalb  $T_g$  (1h bei 180 bzw. 240 °C); dunkel: Fortschrittswinkel; hell: Rückzugswinkel.



Die Unterschiede in der molekularen Struktur und in den Oberflächeneigenschaften spiegeln sich auch in einem unterschiedlichen Quellverhalten der Schichten in feuchter Atmosphäre wider. Die hydrophilen hvz-Polyester **P1-OH** und **P1-COOH** zeigen einen deutlicheren Effekt als das weniger hydrophile **P1-OAc**. Das Quellverhalten der nicht vernetzten Polymerschichten wurde mittels In-situ-Ellipsometrie in Atmosphären mit unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt vermessen (s. Abb. 5). Die relative Änderung der Filmdicke der Filme korreliert dabei linear mit der relativen Feuchtigkeit in der Atmosphäre. Die erwartete Abnahme des effektiven Brechungsindex mit steigender Feuchtigkeit wurde ebenfalls beobachtet, aber die Änderungen sind sehr klein und liegen im Fehlerbereich. Nur für den höchsten vermessenen Feuchtigkeitsgehalt werden signifikant geringere Werte erhalten.

Die Unterschiede zwischen den Polymeren mit polaren und unpolaren Endgruppen sind sehr deutlich zu sehen: Die Materialien mit Hydroxy- bzw. Carboxy-Funktionalitäten zeigen eine Zunahme in der Schichtdicke von bis zu 7 %, während das Acetat-funktionalisierte Material nur um ca. 0,5 % anquillt. Die Ergebnisse sind zudem gut reproduzierbar: Verschiedene Filme aus dem gleichen Material zeigen ähnliche Werte für die Schichtdickenzunahmen bei gleichen Feuchtigkeitswerten (s. Abb. 5). Im Vergleich zu anderen aromatischen Polymeren, die schon als Sensorschichten eingesetzt werden, z. B. aromatische Polyimide, ist der Schichtdickenzuwachs hoch [15]. Hingegen zeigen ko-

Abbildung 5.  
Zunahme der Filmdicke von hochverzweigten Polyestern P1 (unterschiedliche Endgruppen) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte ( $D_0$  = ursprüngliche Filmdicke,  $D$  = Gleichgewichtsfilmdicke nach Quellung; mehrere Proben wurden mittels In-situ-Ellipsometrie vermessen).



valent an die Oberfläche gebundene Polyelektrolyte unter ähnlichen Bedingungen erwartungsgemäß einen wesentlich ausgeprägteren Effekt [16], aber ein ganz anderes mechanisches Verhalten.

Unabhängige Messungen der relativen Änderung der optischen Dicke ( $nD$ ) der Filme, ermittelt über reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIFS), bestätigen die ellipsometrisch bestimmten Werte und demonstrierten die vollständige Reversibilität des Adsorptions/Desorptionspro-

zesses. Der Schichtdickenzuwachs ist sehr schnell, und in wenigen Minuten wird der Endwert erreicht. Bei Zurückgehen auf den Nullwert der Luftfeuchtigkeit wird die ursprüngliche Filmdicke ebenfalls innerhalb weniger Minuten vollständig erreicht. Der Zyklus konnte mehrmals wiederholt werden, jeweils mit einem vollständigen Erreichen der Ausgangswerte.

In den bisherigen Untersuchungen, die zusammen mit der Gruppe von Prof. GAUGLITZ an der Universität Tübingen durchgeführt wurden, war auch die Haftung unserer Polymerfilme auf den Substraten zumindest ausreichend für längere Messreihen. Für eine technische Anwendung sollte jedoch ein Haftvermittler eingesetzt werden. Hier ist zu beachten, dass es sich nur um verzweigte und nicht um vernetzte Polymere handelt, die vollständig löslich in verschiedenen polaren organischen Lösungsmitteln sind. Neben der Sensitivität der Materialien auf Luftfeuchtigkeit konnten aber inzwischen auch erfolgreich verschiedene Alkohole und auch gasförmige Substanzen detektiert werden. Auch hier zeigen sich die variierbaren Selektivitäts- und Sensitivitätseigenschaften der hochverzweigten Produkte.

Aus diesen Untersuchungen können wir schließen, dass hvz-Polyester interessante Basismaterialien für die aktive Schicht in chemischen Sensoren zur Detektion verschiedener VOC sein können.

## 5 Schlussfolgerungen

Hochverzweigte Polyester können in einer konventionellen Schmelzepolykondensation aus verschiedenen AB<sub>2</sub>-Monomeren mit unterschiedlichen Funktionalitäten und Materialeigenschaften hergestellt werden. Durch geeignete Modifizierung können diese Materialien für Anwendung als Additive in Blends, für Beschichtungen und als Sensormaterial optimiert werden. Die hohe Funktionalität in einer definierten Molekülgeometrie, sehr gute Löslichkeit, eine niedrige Lösungsviskosität, interessante Schmelzerheologie sowie der verzweigte und damit globulare Molekülcharakter der Polymere führen in diesen Anwendungen gegenüber linearen Polymeren zu einem verbesserten Eigenschaftsprofil.

*Wir möchten H. KOMBER, D. VOIGT und G. POMPE (IPF Dresden) für Arbeiten zur Polymercharakterisierung und J. JANSEN (DSM) für die In-situ-IR-Spektroskopie danken. Die sensorischen Eigenschaften wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe GAUGLITZ (Uni Tübingen), insbesondere unter Hilfestellung von G. BELGE, getestet. Die Arbeiten wurden finanziell vom FCI, DSM Research, und der DFG (SFB 287) unterstützt.*

Eingegangen am 10. August 2001 [K 2921]

## Literatur

- [1] VOIT, B.  
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 38 (2000) S. 2506 und dort zitierte Literatur.
- [2] KRICHELDORF, H. R.; ZANG, Q.-Z.; SCHWARZ, G.  
Polymer 23 (1982) S. 1821.
- [3] TURNER, S. R.; WALTER, F.; VOIT, B.; MOUREY, T.  
Macromolecules 27 (1994) S. 1611;  
VOIT, B.; TURNER, S. R.; MOUREY, T.  
Macromolecules 26 (1993) S. 4617.
- [4] WEBERSKIRCH, R.; HETTICH, R.; NUYKEN, O.;  
SCHMALJOHANN, D.; VOIT, B.  
Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) S. 863.
- [5] KIM, Y. H.; WEBSTER, O. W.  
Macromolecules 25 (1992) S. 5561.
- [6] MASSA, D. J.; SHRINER, K. A.; TURNER, S. R.; VOIT, B. I.  
Macromolecules 28 (1995) S. 3214.
- [7] SCHMALJOHANN, D.; HÄUBLER, L.; PÖTSCHKE, P.;  
LOONTJENS, J. A.; VOIT, B.  
Macromol. Chem. Phys. 201 (2000) S. 49.
- [8] SCHMALJOHANN, D.; PÖTSCHKE, P.; HÄBLER, R.;  
VOIT, B. I.; FROEHLING, P. E.; MOSTERT, B.;  
LOONTJENS, J. A.  
Macromolecules 32 (1999) S. 6333.
- [9] SUNDER, A.; KRÄMER, M.; HANSELMANN, R.;  
MÜLHAUPT, R.; FREY, H.  
Angew. Chem. 111 (1999) S. 3758.
- [10] HONG, Y.; COOPER-WHITE, J. J.; MACKAY, M. E.;  
HAWKER, C. J.; MALMSTROEM, E.; REHNBERG, N.  
J. Rheol. 43 (1999) S. 781.
- [11] JOHANSSON, M.; MALMSTROEM, E.; HULT, A.  
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 31 (1993) S. 619;  
SHI, W.; RANBY, B. Radtech '94,  
Book of Abstracts, 1994, S. 377.
- [12] SCHMALJOHANN, D.; VOIT, B. I.; JANSEN, J. F. G. A.;  
HEDRIKS, P.; LOONTJENS, J. A.  
Macromol. Mater. Eng. 275 (2000) S. 31.
- [13] TOKUHISA, H.; CROOKS, R. M.  
Langmuir 13 (1997) S. 5608;  
BRUENING, M. L.; ZHOU, Y.; AQUILAR, G.; AGEER, R.;  
BERGBREITER, D. E.; CROOKS, R. M.  
LANGMUIR 13 (1997) S. 770.
- [14] BEYERLEIN, D.; BELGE, G.; EICHORN, K.-J.; GAUGLITZ, G.;  
GRUNDKE, K.; VOIT, B.  
Macromol. Symp. 164 (2001) S. 117.
- [15] BIESALSKI, M.; RÜHE, J.  
Langmuir 16 (2000) S. 1943.
- [16] BUCHHOLD, R.; NAKLADAL, A.; GERLACH, G.;  
SAHRE, K.; MÜLLER, M.; EICHORN, K.-J.; HEROLD, M.;  
GAUGLITZ, G.  
J. Electrochem. Soc. 145 (1998) S. 4012.